



特許庁	第一回の日付	7. 1976. 10. 1	出願日	7. 1976. 10. 1
特許権	1976. 10. 1	25. 10. 1	65. 9. 1	25. 10. 1
三 次	19. 10. 1	25. 10. 1	25. 10. 1	25. 10. 1

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

### 特 許 願 (1)

特許庁長官 殿

昭和 49 年 10 月 1 日

#### 1. 発明の名称

耐摩耗性被覆

#### 2. 発明者

居 所 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド、クラス  
ドライブ 4107

氏 名 ハロルド、アーサー、クラーク (ほか 名)

#### 3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)

名 称 ダウ、コーニング、コーポレーション

(代表者) レスリー、ジュニア、タイラー

国 籍 アメリカ合衆国 (ほか 名)

#### 4. 代理人

居 所 東京都中央区大馬路二丁目2番1号

新大塚ビルディング331

電話 (211) 3651 (代表)

氏 名 (6669) 弁護士 浅 村 皓

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

耐摩耗性被覆

#### 2. 特許請求の範囲

式  $R_6(OE)_3$  (式中、Rは1ないし3個(3個を含む)の炭素原子を有するアルキルラジカル、ビニルラジカル、3,3,3-トリフルオロプロピルラジカル、ア-グリシドオキシプロピルラジカル及びア-メタアクリルオキシプロピルラジカルから成る群から選択されたものである)のシラノールの部分的縮合物の低粘度脂肪族アルコール水の溶液中のコロイド状シリカの分散系を含む組成物において、シラノールの少なくとも70重量%が  $OE_3Si_2(OE)_3$  であり、前記組成物が10ないし70重量%のコロイド状シリカと30ないし90重量%の部分的縮合物とから実質上成る固体を10ないし50重量%含有し、前記組成物が3.0ないし6.0の粘度内のものを生じるのに十分な量の水を含有することを特徴とする組成物。

①特開昭 51-2735

③公開日 昭51. (1976) 1.10

②特願昭 49-115260

②出願日 昭49. (1974) 10.1

審査請求 未請求 (全11頁)

庁内整理番号 6766 41

6757 48 6816 41

6701 48

6655 45

⑤2日本分類

2401B817

2401C9

2511D81

21 B3

203D1P

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

C09D 3/82

C08L 83/04

C03C 17/30

C04B 41/06

C09D 5/00

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、保護被覆組成物に関する。一面では本発明は透明な耐摩耗被覆に関する。別の面では、本発明はコロイド状シリカとシリコン樹脂との安定な分散液に関する。

被覆に対してガラスよりも大きな抵抗力を示す、透明な上塗り材料に対する必要性が存在する。台成有機重合体は、透明なかこいを形成させることができ、これらの材料、たとえばポリカルボン酸エステル類やアクリル類は、自動車、バス及び航空機の上塗り及び公共建築物の窓としての用途が見出されている。これらの重合体は、所望の形に容易に製作でき、密度も低く、ガラスよりも破壊に対して抵抗力を有するが、それらの耐摩耗性は比較的低い。表面の硬質と摩耗抵抗のこの欠如は、これらの透明な重合体樹脂の用途を厳しく制限している。重合体樹脂の他の用途、たとえば透明な装飾的建築用バスルや窓などの用途も、摩耗抵抗のこの欠如のために制限を受けている。

耐いつかき性被覆、例えばシリカ含有分散液やサ

り、従来より化学結合体組成物は、先行技術で利用されている。これらの物質は、塗布しにくい、耐水性に乏しいか、あるいは高価なために限られた産業的用途しか見込まれていない。本発明の被覆組成物は、比較的安価な市販されている材料（これらは、各基に基体に塗布することができ、良好な風化特性を有する耐摩耗性の表面を生じる）をベースにしたものである。

固体の基体に対する保護被覆として適切な組成物を提供するのが本発明の目的である。固体の基体、特に透明な基体に改善された耐摩耗性被覆を生じさせるのが本発明の別の目的である。本発明の被覆をそれから塗布することのできる分散液を提供するのが本発明のさらに別の目的である。本発明のこれらの及びその他の目的は、以下の記述及び特許請求の範囲を検討してみれば、当業者にとつて明らかであろう。

本発明に従えば、式  $RB_i(OH)_3$  (式中、Rは1ないし3価(3価を含む)の炭素原子を有するアルキル・ラジカル、ビニル・ラジカル、3,3,3-トリ

フルオロプロピル・ラジカル、ア-グリシドエチシプロピル・ラジカル及びア-メタクリルオキシプロピル・ラジカルから取る群から選択されたものである)のシラノールの部分的縮合物の低粘度溶液アルコール-水溶液に分散させたコロイド状シリカの分散液を含む非添加被覆組成物が提供されるが、シラノールの少なくとも70重量%は  $CH_3Si(OH)_3$  であり、前記組成物は1.0ないし5.0重量%の固体を含有し、前記固体は実質上1.0ないし7.0重量%のコロイド状シリカと3.0ないし9.0重量%の部分的縮合物とから取り、前記組成物は3.0ないし6.0の範囲内の所生じるのに充分な量の酸を含有する。

更に述べたように、被覆組成物の非揮発性固体部分は、コロイド状シリカとシラノールの部分的縮合物との混合物である。部分的縮合物すなわちシロキサノールの主要部分は、 $CH_3Si(OH)_3$  の縮合物から得られ、必要な場合には、少量部分は、 $C_2H_5Si(OH)_3$ ,  $C_3H_7Si(OH)_3$ ,  $CH_2=CHSi(OH)_3$ ,  $CH_2=CHCOO(CH_2)_3Si(OH)_3$ ,  $CH_3CH_2CH_2O(CH_2)_3Si(OH)_3$  等の

又はそれらの混合物から得られる。経済性及び硬化された被覆の最適条件という両観点からすると、組成物の調整にモノメチルトリシラノールを使用することが好ましい。

実施例に詳しく記載するように、トリシラノール類は、対応するトリアメオキシシラン類をコロイド状シリカの酸性水性分散液に添加することによつて、その場で生成する。適切なトリアメオキシシラン類は、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ及びn-ブトキシ置換基を含有するものであり、それらは加水分解によつて対応するアルコールを遊離し、こうして被覆組成物中に存在するアルコールの少なくとも1%が生じる。酸性水性溶液中でのシラノールの生成によつて、ヒドロキシ置換基の縮合が行なわれ、 $-Si-O-Si-$  結合が形成される。縮合は完全ではなく、むしろシロキサンは、通常に縮合したかなりの量の水酸基を保持し、そうして、水-アルコール系中で希釈を可能にする。この可溶性の部分的縮合物は、 $-Si-O-Si-$  単位毎に少なくとも1個の置換

結合した水酸基を有するシロキサノール集合体として希釈づけることができる。基体での被覆の硬化中に、これらの残置ヒドロキシ基は縮合してシルセスキオキサン、 $RSiO_{3/2}$  を生じる。

組成物のシリカ成分は、コロイド状シリカとして存在する。水性コロイド状シリカ分散液は、5ないし150ミリミクロンの範囲の粒径を一般に有する。これらのシリカ分散液は、当業界にとつて熟知の方法によつて製造されており、市販されている。より大きな安定性を有する分散液を得、優れた耐久性を有する被覆を生じさせるためには、1.0ないし3.0ミリミクロンの粒径のコロイド状シリカを使用することが好ましい。この種のコロイド状シリカは、 $H_2SiO_3$  やその他のアルカリ金属塩化物が比較的少なく、2重量%未満、好ましくは1重量%未満の  $H_2SiO_3$  を一般には含有している。それらは酸性及び塩基性のヒドロゲルとして利用できる。コロイド状シリカは、本発明の実施においては作用しない非凝状のシリカ添加剤であるアルカリ金属塩化物などの、 $SiO_2$  の他の成分

散性形態からは区別される。

シリカは、低粘度脂肪アルコール-水混合剤中に含まれているシロキサノールの溶液に分散させる。適切な低粘度脂肪アルコールには、メタノール、エタノール、イソプロパノール及び1-ブチルアルコールが含まれる。またこのようなアルコールの混合物も使用できる。イソプロパノールが好ましいアルコールであるが、アルコールの混合物を使用する場合には、混合物中で少なくとも50重量%のイソプロパノールを使用して、被覆の最適な塗着状態を得るのが好ましい。溶剤系はシロキサノールの可溶性を保証するために約20ないし75重量%のアルコールを含有すべきである。場合によつては、アセトン、2-ブトキシ、エタノールなどの水混和性溶剤を、少量、例えば共溶剤系の20重量%以下で追加することもできる。

被覆に最適な特性を得て、被覆組成物の急速なゲル化を防止するためには3.0ないし6.0の $\eta_{sp}/c$ を生じるのに十分な量の酸が存在しなければなら

い。適切な酸には、有機及び無機の両方の酸、例えば塩酸、酢酸、クロロ酢酸、クニン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、酸、グルタル酸、グリコール酸、アレイン酸、マロン酸、トルニンスルホン酸、シニワ酸などが含まれる。使用される特定の酸は、シラノールの凝合の割合に直接影響し、それはさらに組成物の貯蔵寿命を決定する。より強い酸、たとえば塩酸やトルニンスルホン酸は、貯蔵寿命又は溶剤寿命をかなり短縮し、前記の可溶性部分縮合物を得るにはあまり熟成を要しない。酢酸、酸、プロピオン酸及びマレイン酸から成る群から選択した十分な量の水混和性カルボン酸を添加して被覆組成物に4ないし5.5の $\eta_{sp}/c$ の $\eta_{sp}/c$ を生じさせるのが好ましい。これらの酸類のアルカリ金属塩は、良好な溶剤寿命をもたらすために、可溶性であるので、これらの酸類を実質的(0.2%より多くの $\text{H}_2\text{O}$ )な量のアルカリ金属又は金属酸化物を含有するシリカと使用することが可能となる。

被覆組成物は、 $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ などのトリアルコ

キシシラン類をコロイド状シリカ・ヒドロゾルに添加し、有機酸の添加によつて $\eta_{sp}/c$ を所望の水率に調整することによつて容易に製造される。混合が急速に行なわれるならば、2成分を混合する前に、酸をシラン又はヒドロゾルのいずれかに添加することができる。所望の $\eta_{sp}/c$ を得るのに必要な酸の量は、シリカのアルカリ金属含有率によつて左右されることになるが、通常は組成物の1重量%より少ない。アルコールは、シランのアルコキシ基の加水分解によつて生じる、例えば、1モルの $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を加水分解すれば1モルのエタノールが生じる。最終組成物中で必要な固体の比率によつて、追加的アルコール、水、又は水混和性溶剤を添加することかできる。その組成物は、よく混合し、短時間熟成し、部分的縮合物を確実に生成させなければならぬ。こうして得られた被覆組成物は、数日間安定な貯蔵入に耐えかねた低粘度の液体である。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の凝合は、非常に速い速度で起き、その組成物は、実際上ゲル化を形成する。組成物の貯蔵寿命は、室温

以下、例えば5°Cで分散液を維持することによつて延長することができる。

より緩和な硬化条件を利用して最終被覆において最適な貯蔵寿命を得られるように、酸液を加えた潜伏性凝合組成物を組成物に添加することができる。カルボン酸のアルカリ金属塩、例えば安息香カリウムが、このような潜伏性組成物の1例である。カルボン酸のアミン塩やカルボン酸の四級アンモニウム塩がこのような潜伏性組成物の別の例である。無機、その組成は、共溶剤系に可溶であるか、少なくとも混和しうるものでなければならぬ。その組成は、室温で、組成物の貯蔵寿命をかなり短縮する程度までは潜伏性であるが、加熱すると組成物は無能し、完全に凝合を促進する組成物、例えばアミンが生じてくる。組成物の $\eta_{sp}/c$ に対する影響を避けるために酸化した組成物を使用する。市販のコロイド状シリカ分散液のあるものには、通常アルカリ金属塩基が含まれており、それは $\eta_{sp}/c$ の減少中に酸と反応してその中でカルボン酸塩を形成する。このことは5又は9の $\eta_{sp}/c$ を有する

ドロゾルで開始した場合に特にあてはまる。組成物には、カルボン酸塩、例えば酢酸ジメチルアミン、酢酸エタノールアミン、酢酸ジメチルアニリン、安息香酸ナトリウム、安息香酸ベンジルトリメチルアンモニウム塩、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、又は酢酸ベンジルトリメチルアンモニウム塩の添加によつて触媒反応を起こさせることができる。触媒の量は、所望の硬化条件によつて変えることができるが、組成物中で約1.5重量%の触媒量では、寿命は短縮され、被覆の光学特性は損われるかもしれない。約0.05ないし1重量%の触媒を使用することが好ましい。

硬化した被覆で最速の特性を補ながら、分散形態に最大の安定性を付与するためには、4ないし5の範囲の粒径を有し、10ないし25重量%の固体を含有する被覆組成物を使用し、シリカ成分が5ないし30ミリミクロンの範囲の粒径を有し、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OE})_2$ の部分縮合物が、メタノール、イソプロパノール及び水の混合剤中で固体の35ないし55重量%の範囲の量で存在し、アルコー

エニルオルプロパン)カーボネートやポリ(ジエチレングリコール-ビス-アクリル)カーボネートなどのポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリイミド類、アクリロニトリル-スチレンの共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ポリビニル、ブチレート類、ポリエチレン等に対する被覆として有用である。これらの組成物で被覆した透明な重合性物質は、平面又は曲面のかこい、例えば窓、天窓及び特に輸送装置用の風防として有用である。アクリル酸又はポリカーボネート製の風利用レンズなどのプラスチック製レンズは、本発明の組成物で被覆できる。高度に光学的な問題の解決を要する特定の用途においては、被覆組成物を基体に塗布する前に研磨することが望ましいかもしれない。金属に対する耐摩耗性被覆などの他の用途においては、クエン酸やクエン酸ナトリウムを含有するものなどの特定の調合物の使用によつて生じるわずかの腐蝕(5%以下)は有害ではなく、回避の必要はない。

なお、塗布条件及び基体の前処理(プライマー

特開昭51-2736(4)ム酸は溶剤の30ないし60重量%を占め、酢酸ナトリウムと酢酸ベンジルトリメチルアンモニウム塩から成る群から選択された触媒が組成物の0.05ないし0.5重量%の範囲の量で存在することが好ましい。このような組成物は比較的安定であつて、約1カ月の寿命を有し、基体に被覆すると75ないし125℃の範囲の温度で比較的短時間に硬化して透明な耐摩耗性表面被覆を生じる。

本発明の被覆組成物は、通常の方法、例えば、流展、噴霧又は、つけ塗によつて固体の基体に塗布して連続的な表面膜を形成させることができる。あらゆるプラスチック製のシート状物質の基体は、被覆の適用にあつて最も適したものであるが、他の基体、例えば木材、金属、印刷された表面、皮、ガラス、セラミックス及び織物にも塗布することができる。前に述べたように、本組成物はシート又は膜形態の大きさの安定した台成有機重合性基体、例えばアクリル重合体、例えばポリ(メタメタアクリレート)、ポリエステル類、例えばポリ(エチレンテレフタレート)及びポリ(ジフ

の使用を含む)を含む適切な調製方法の選択によつて、被覆は実質上すべての固体表面に塗着させることができる。溶剤及び揮発性物質の除去によつて、硬い耐溶剤性の表面被覆が得られる。部分的縮合物中の残置シラノール類の縮合には、50℃ないし150℃の範囲で加熱しながら、組成物を粘性がなくなる状態にまで空気乾燥することが必要である。この最終的な硬化によつて、式 $\text{HSiO}_2$ のシルメスオキサンが生じ、被覆の耐摩耗性を大幅に高める。被覆の厚みは特定の塗布技術によつて変えることができるが、約0.5ないし20ミクロン、好ましくは2ないし10ミクロンの厚みの被覆が一般には利用される。スピニング(spin coating)によつて特に薄い被覆が得られる。

以下の実施例は、例示のためのものであり、特許請求の範囲に記載した本発明を制限するものと解釈されてはならない。

実施例1

約1.5ミリミクロンの粒径の $\text{SiO}_2$  3.4%を含有

有し、初期粘度が3.1であつて、0.01重量%未満の $\text{H}_2\text{O}$ 含有率を有するコロイド状シリカの市販の水性分散液200gに、水酢酸(0.2g)を添加した。かく拌し、酸を添加した分散液にメタトリメトキシシラン(3.8g)を添加してメタノールとメタトリシランノールを生成させた。約1時間放置した後、組成物の粘度を4.5で安定化した。組成物の一部を水酸化アンモニウム又は水酢酸と混合して個々の試料の粘度を調節し、3.7から5.6の範囲内の組成物を得た。これらの組成物を4日間熟成してシリカ・メタノール・水分分散液中で $\text{OH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ の部分的縮合物を確実に形成させた。この組成物は40%の固体を含有し、硬化組成物中で利用できる $\text{OH}_3\text{SiO}_{3/2}$ の重量を基準に計算して、その固体の半分は $\text{SiO}_2$ であり、残りの半分はシロキサンである。

各組成物の6gずつをポリ(メタメタクリレート)の両端の引伸はされたパネルに流展塗布した。このアクリル製のパネルは4'X6'X0.167'であり、イソプロパノールであらかじめ洗浄した。

パネルは、この方法で試験すると、32ないし35%の混濁率の増加を示した。これらのデータは、粘度、固体の比率及び熟成の影響を示している。4.5及び5.0の粘度を有する組成物は21日間以上安定であり、最良の耐ひつかき性を示した。

4.5の粘度を有し、イソプロパノールで25%の固体含有率にまで希釈した組成物の一部に、5日間の熟成後に酢酸ベンジルトリメチルアンモニウム塩の酢酸0.28重量%を添加した。酢酸を添加した組成物は、太陽エネルギー集熱材用の透明材料として市販されている、透明な、ガラスで補強したポリエスチル・パネルに流展塗布した。その塗膜を70℃で6時間硬化した。塗膜の接着は良好であり、光の透過に若干の改善がみられた。塗膜の耐摩耗性は良好であつた。他の基材の試験をもとに判断すると、長期間の風化試験は、パネルの耐風化性が実質的に改善されたことを示すであろう。

#### 実施例2

1.3ないし1.4ミリメートルのシリカの粒径を

有するパネルを室温で1時間半空気乾燥し、次に強制空気オーブン中で85℃で4時間硬化した。

硬化した組成物の一部をイソプロパノールの添加によつて固体濃度が25重量%になるように希釈し、アクリル製パネルに塗布して同じ方法で硬化した。組成物の他の部分には、合計8日間熟成し、次にアクリル製パネルに塗布して同じ硬化サイクルにかけた。

全塗膜の接着性及び耐摩耗性を測定した。塗膜の間隔1/8'の交叉平行線を入れた格子から接着テープを引くことによつて測定した接着性は、8日間熟成した塗膜の若干のものにみられた不良部分を除いては、良好であつた。耐摩耗性は、塗膜を400000の回転によつて25 p.s.i.の負荷で5回転の間、回転摩擦することによつて測定した。次に摩擦部位の光学的濃度の増加は、ガードナーの大気濃度濃度測定器(hazemeter)によつて測定した。各塗膜の粘度及び熟成日数別の塗膜の耐摩耗性データは、ページに表示する。

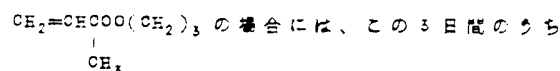
この同じアクリル製引伸はしシートの未硬化パ

コロイド分散液(pH 9.8、 $\text{H}_2\text{O}$ 含有率0.32重量%)を、2.5重量%の水酢酸の添加によつて酸性化したメタトリメトキシシランに添加することによつて、3.7重量%の固体(その50%は $\text{SiO}_2$ であつた)を含有する被覆組成物を調製した。4時間の混合後に、その組成物をいくつかの部分に分割し、次に水酢酸を添加することによつてそれらの粘度を3.9、4.5又は5.0に調節した。次にイソプロパノールを添加することによつてその組成物を25%の固体濃度にまで希釈し、4日間熟成し、アクリル製パネルに塗布し、硬化して実施例1に記載した方法で試験した。無鉄製工具で摩擦しても、すべてのパネルが混濁の点で全く変化を示さなかつた。実施例1の塗膜、特に3.7の粘度の組成物から得られたものと比較して、この濃度の増加は、酸性化シランにコロイド状シリカを添加した後に形成された酢酸トリメチルアンモニウム塩によるものである。未希釈組成物(固体含有率3.7%)はより不安定であり、懸濁が存在するために、4日間の熟成期間中にゲル化した。

## 実施例 3

4.5 の pH を 2.5 多の固体を有する前記のものと同じ被覆組成物を 3 日間熟成し、6 歳のゆうき石セラミック熱交換器の被覆材につけ塗りした。次に残りの被覆組成物を、50/50 イソプロパノール-水溶液で 2.0 多にまで希釈し、比較的少量の空気しか透過しない 6 歳のきんぎょ石熱交換器被覆材につけ塗りした。すべての被覆膜本は 100°C で 6 時間硬化した。各種の被覆の 3 点すつを 3.5 D でさらに 2.0 時間硬化した。被覆された被覆のすべてが改善された強度を示し、腐食性の蒸気ガスに対しても耐性が強かった。

種々のトリメトキシシラン類を用いて多量の被覆組成物を製造した。適切な量のシランを実施例 1 に記載した水性コロイド状シリカ分散液（これは、重量多の水酢酸の添加によつて約 4.5 の pH に酸性化した）に添加することによつて組成物を調製した。固体は、 $RSiO_{3/2}$  として計算して、5.0 重量多の  $SiO_2$  と 5.0 重量多の  $RSi(OH)_3$  の部分的混合物とから成っていた。3 日後にその組成物をイソプロパノールで 2.0 多の固体濃度まで希釈した。R が  $CF_3CH_2CH_2-CH_2-CH(CH_2O(CH_2-))_3$  及び



の場合には、この 3 日間のうちにゲル化が起つた。新しい組成物を調製し、4 時間後にイソプロパノールで 2.0 多の固体濃度まで希釈し、2 日間放置した。

前記のように清浄な、引伸ばしたアクリル製のパネルに組成物を塗布し、15 分間真空乾燥してから次に 85°C で 4 時間硬化した。被覆パネルは、

前記の試験による耐摩耗性試験によつて、耐摩耗性を試験した。異なつたシラン類の使用によつて得られた結果は、ページに表示する。前記の種類の組成物の調製の際にはシランの混合物を使用した。組成物中で、モノメチルトリメトキシシランの代りに 9.0 重量多の  $CH_3Si(OCH_3)_3$  と 1.0 重量多の  $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  との混合物を使用すると、2.0 多のゲル濃度を示す被覆が得られた。8.0 多の  $CH_3Si(OCH_3)_3$  と 2.0 多の  $CH_2=CHCOO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$  との混合物から生成した類似の被覆は、同等の耐摩耗性を有した。

これらのデータは、 $CH_3Si(OCH_3)_3$  の部分的混合物を過半量として含有する組成物を使用する必要性を示している。他のシルセスキメキシラン類、例えば  $C_2H_5SiO_{3/2}$  や  $CH_2=CHCOO(CH_2)_3SiO_{3/2}$  を

用にしたこれらの硬化被覆は、アクリル製の表面自体よりも柔らかかった。

## 実施例 4

種々の量のメチルトリメトキシシランを実施例 1 に記載したように、酸性化水性コロイド分散液に添加し、組成物の pH を 4.5 に調節した。4 日後に組成物をイソプロパノールで 2.0 多の固体濃度まで希釈し、アクリル製パネルに流延塗布し、真空乾燥してから 85°C で 2 時間硬化した。各種の被覆の耐摩耗性（試験による試験から得られゲル濃度比率）を以下に表示する。

硬化した被覆の組成	強度の硬化率
10% $CH_3SiO_{3/2}$ 90% $SiO_2$	×
20% $CH_3SiO_{3/2}$ 80% $SiO_2$	×
30% $CH_3SiO_{3/2}$ 70% $SiO_2$	1.0
40% $CH_3SiO_{3/2}$ 60% $SiO_2$	2.0
50% $CH_3SiO_{3/2}$ 50% $SiO_2$	0.4

× 硬化した場合には未硬化の新成

これらのデータは、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  の最低量（少なくとも 2.6 ないし 3.0 重量％）は被覆中に存在しなければならぬことを示している。

#### 実施例 5

最初に表面にアルカリ金属塩の存在しない、酸化したコロイド分散液に酢酸ナトリウムの種々の量を添加した。その分散液に一定量のメタルトリメトキシシランを添加して 50—50 の  $\text{SiO}_2 : \text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  被覆を形成させ、水酢酸の添加によつて各組成物の pH を 4.5 に調整した。1 ないし 4 時間後に、イソプロパノールで組成物を 2.0 重量部の固体濃度まで希釈し、アクリル酸パネルに塗布し、85℃で 4 時間硬化した。耐摩耗性（鉄綿の摩擦によるデルタ混濁の比率）を以下に表示する。

元のシリカ分散液中に存在する酢酸ナトリウムの重量%	摩擦の際の塗膜中の変化%
0	1.0*
0.0625	0.5*
0.125	0.3
0.25	0.5
0.50	0.8
1.0	0.5
2.0	14.8

\* 4 時間後に被覆、他のすべては 1 日後に被覆

1 日  
2 日

組成物に対して 0.05 ないし 0.25 重量部の範囲の量で酢酸トリメチルベンジル・アンモニウム塩を使用すると、同等の結果（1 日より低いデルタ混濁）が得られた。前記の手続きに従うと、本明細書に記載する任意の潜伏性被覆の最適量が、容易に決定できる。

#### 実施例 6

比較を目的として、米国特許第 3,642,681 号に開示されているように  $\text{SiO}_2$  源としてニチルオール

ト酢酸塩を使用した。4.5 g の 0.1 N 水性酢酸に 4.7 g のニチルオールを添加することによつて、100 g のニチルオールト酢酸塩を加水分解した。1 時間後に、種々のシランの充分な量を加水分解した  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  の試料に添加して組成物（その固体の 50% が  $\text{SiO}_2$  である）を生成させた。これらの溶液をイソプロパノールと酢酸とで希釈して 1.0 重量部を得、それをアクリル酸パネルに塗布した。被覆後に、85℃で 1 時間パネルを加熱して完全に硬化させた。前記の鉄綿試験によつて耐摩耗性を試験した。結果は以下に表示する。

ニチルオールト酢酸塩溶液に添加したシラン	δ デルタ混濁
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	15.7
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	25.7
$\text{CH}_2=\text{CHOCOC}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   $\text{CH}_3$	21.5

これらのデータは、加水分解したニチルオールト酢酸塩のシリカ源を本発明の表面において使用

した場合に、それらの性能が劣つてゐることを示している。優れた耐摩耗性を得るためには、シリカはコロイド状の分散液の形態でなければならぬ。

#### 実施例 7

メタルトリメトキシシラン（50.0 g）を 1.0 g の酢酸で酸化した。実施例 2 に記載したようにコロイド状シリカの分散液（66.7 g）を酸化したシランに添加して、シリカと可溶性部分的縮合物とのメタノール-水分散液を得た。その固体は、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  として計算して、 $\text{SiO}_2$  4.0% 及び  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$  の部分的縮合物 6.0% であつた。イソプロパノールで固体含有率 22.5% まで希釈した後に、組成物の pH を 3.35 に調整した。5 日後に酢酸液を通過し、水酸化カリウムの 1.0% 溶液に一晩浸すことによつて処理したポリ（ジメチルシランジグリコールビスアルキル）カーボネートのパネルに被覆した。その被覆を 100℃で 2 時間硬化した。

前記の被覆を被覆の第二の部分に 0.1 重量部の

・酢酸トリメチルベンジルアンモニウム塩酸を添加し、乾けつきのしたアクリル製パネル（裏）及び前記のように前処理したポリカーボネートのパネルに被覆した。被覆を付けた被覆を65℃で2時間硬化した。

乾けつきのしたアクリル製パネルとポリカーボネート・パネルの両パネルを、回転摩擦試験法によつて試験すると、摩擦係数が1より低いことが示された。

被覆したポリカーボネート・パネルは、テーパー（Taper）摩擦試験法によつて試験した。被覆は100%の混濁が発現するまで摩擦し、回転数は、被覆していないアクリル製パネルでこの同じ量の混濁を生じさせるのに必要な回転数の倍数として示した。

ポリ（メチルメタアクリレート）の場合と同様に、ポリ（ジエチレングリコール・ビス・アクリル）カーボネートは、眼科用レンズの成型において特に有用である。成型後には、このようなレンズは本発明の組成物で被覆して使用寿命を延長すること

とができる。

市販の透明ポリカーボネートのパネルは、ドワノール（Dowanol）-BXに溶解したシラン変性（silane-modified）エポキシの5%溶液で下塗りし、空気乾燥させることができる。エポキシ・プライマーは、市販の液体エポキシに約20%のβ-アミノエチル・γ-アミノプロピルトリメトキシシランを溶解させた混合物である。下塗りしたパネルは、実施例1（ $\eta = 3.9$ ）に記載したものと同一組成物（これはイソプロパノールで25%固体濃度に希釈し、0.2重量%の酢酸トリメチルベンジル・アンモニウム塩酸を添加する）で被覆する。この被覆は、斜交平行テープ接着試験に合格し、耐摩耗性も優れていた。

本発明の被覆を使用すると有利である他の重合体基には、塩化ポリビニル、ポリスチレン、シリコン樹脂及びゴム、セルロース無プラスチック、ポリエステル等が含まれる。

#### 実施例 8

18.9部の酢酸で酸化したメチルトリメトキ

シラン（75.7部）を、実施例1に記載した、50%の固体を含有する塩基性コロイド状シリカ分散液126.1部と混合した。若干の発熱がみられたので、混合物を冷却した。5時間後に、別に8部の酢酸を加えて $\text{pH}$ を4.5にした。11時間後には、100部のイソプロパノールを加えることによつて組成物を希釈した。次にその組成物を3日半熟成し、引伸したアクリル製パネルにつけ塗りした。被覆を空気乾燥し、次に85℃で4時間硬化した。

被覆したパネルを、74℃、湿度100%に保った湿度試験室に入れた。他の被覆パネルを、ASTM-G-25-70に記載された条件で、風化試験室にさらした。比較のために、ポリ塩化ノフルオロオレフィン・ヒドロキシアルキル・ビニル・エーテル共重合体で被覆した市販のアクリル製シートも試験した。指定された回転数で摩擦し、湿度試験室に一定時間入れた後の摩擦摩擦試験（25 p.s.i.）の結果をページに表示する。本発明の既記組成物で被覆した別のアクリル製パネルを

風化試験室に21日以上さらしたが25 p.s.i.の負荷で摩擦を5回繰り返しても、目にみえるひづり傷は生じなかつた。

前記のように被覆し硬化した他のアクリル製パネルを他の試験にかけ、輸送装置用のかこいとしての応用を判定した。特定の溶剤に浸した標準パッドを硬化した被覆の上に置き、室温で24時間時計ガラスでおおつても、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリクロロエタン、アセトン、酢酸エチル、ブチルアミン、メタノール、イソプロパノール、永久不凍剤、ガソリン又は自動車油との前記のような接触からは明白な影響はみられなかつた。

前記のような別の被覆されたアクリル製パネルを、1分間50サイクルで弧状に移動する一定の長さの摩擦ワイパー、負荷は0.33ポンド/インチ<sup>2</sup>で摩擦した。5分間隔で試験パネルの表面に、5%の塩化ナトリウム溶液を電着した。12,420サイクルの後に試験を終了したが、弧状の表面には目にみえるような影響はなかつた。



被覆の熱衝撃試験は、約20分間で-18℃から70℃の温度サイクルに被覆パネルをさらすことによつて測定した。6サイクル後にも、被覆は付着したままであり、光學特性に明白な影響はみられなかつた。

これらのデータは、本発明の被覆が、耐摩耗性だけでなく、優れた風化特性、耐腐蝕性及び熱安定性を有することを示している。

#### 実施例9

イソプロパノールが存在しないことを除いては実施例8に記載したものと類似の被覆組成物を、清浄なアルミニウム・パネルに噴霧した。24時間空気に曝した後に、デュー・サイクル・風化試験器(Dew Cycle Weatherometer)で被覆パネルを試験した。100時間の試験後には、パネルは非常に低い腐食(2%)を示したが、被覆にふくめはなかつた。これらのデータは、金属に対する耐腐蝕性被覆としての本組成物の有用性を示している。

#### 実施例10

で酸化した組成物の耐摩耗性は優れており、一方、マレイン酸及びシユウ酸をベースとする被覆は良好な耐摩耗性を示した。

#### 実施例11

グリコール酸の2.5%溶液及び約0.05%の $\text{Na}_2\text{O}$ を含有し、3.1の初期pHを有するコロイド状シリカ分散液を使用して実施例10の方法を繰り返した。イソプロパノールで2.5%の固体濃度に希釈した後には、pHは3.6であつた。約4時間熟成した後に、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウム塩の1.0%溶液0.15%の濃度を添加すると、pHは4.7に増加した。スライド・ガラスに被覆し、硬化すると、清浄な被覆は消しゴムで試験した場合に、良好な又は非常に良好な耐摩耗性を有した。

次にその被覆組成物に、トリニチルアミンの1.0%イソプロパノール溶液の濃度0.5%をさらに添加すると、pHは5.2に増加した。スライド・ガラスで硬化した被覆は、きつめて良好な耐摩耗性を示したが硬化によつてたの透過性は若干、約3%の濃度へ低下した。この少量の濃度は、被覆

特開昭51-273649  
本発明の組成物を調製する際の様々な有機酸の応用を、50/50イソプロパノール-水共溶媒で2.5%溶液にまで希釈及びアレイン酸を希釈することによつて実証した。シユウ酸は、同じ共溶媒で1.25%溶液にまで希釈した。希釈した酸のおのものを、1.3から1.4ミリミクロンの粒径、9.8のpH及び0.32%の $\text{Na}_2\text{O}$ (滴定アルカリ度)を有する固体30%の粒径コロイド状シリカの10.0gずつに添加した。十分な量の酸を添加してpHを3.5ないし4.1にまで下げた。メチルトリメトキシシラン(6.0g)を酸化したシリカのおののみに添加した。30分間混合した後に、イソプロパノールの添加によつて組成物を2.5%の固体濃度まで減少させ、約18時間熟成した。シユウ酸をベースとする組成物は、熟成中に沈殿した少量の沈殿物を含有していた。熟成した組成物を顕微鏡用のスライド・ガラスに流展塗布し、次に100℃で2時間半硬化した。

その表面を消しゴムで摩擦することによつて、透明な硬化した被覆の耐摩耗性を試験した。酸

を光学的分野以外の用途で使用する場合には、障害にはならない。

#### 実施例12

3種類の異なる水性コロイド状シリカを混合して、1/3が50ないし70ミリミクロンの粒径の粒子、1/3が1.5ないし1.7ミリミクロンの粒径の粒子、及び1/3が6ないし7ミリミクロンの粒径の粒子を含有し、約0.2重量%の $\text{Na}_2\text{O}$ を含有する、3.2%固体分散液を得た。酢酸(10%の水に2.25g)を87.5gのコロイド状シリカ分散液に添加した。酸化した後に、4.5gのメチルトリメトキシシランを急速に添加し、その混合物を振盪した。4.5分後には、加加分解は完了したと考えられたので、57.75gのイソプロパノールを添加して、2.5%の固体( $\text{SiO}_2$ と $\text{OH}_3\text{SiO}_{3/2}$ との合計重量を基準に計算)を含有し、5.4のpHを有する被覆組成物を得た。

3日間の熟成の後、溶液/コロイド状シリカと成分調整物との分散液を通過し、その一部を4.5%の濃度の5%添加したアクリル酸シートに塗

布した。30分間空気を換した後に、その被覆を80℃で4時間硬化した。

実施例4に記載したような乾燥耐摩耗性を試験しても、塗膜に明白な変化はみられなかつた。回転数を25に増加したが、測定しようとする摩耗はやはりなかつた。次に負荷を25gから50gに増加して回転数を10回転にしても、塗膜に測定しようとする増加はなかつた。この被覆の異常な硬度は、異なった粒径の混合物を使用することによって得られた粒子のより緊密な元でんから生じたものと考えられる。

熱成した被覆組成物の第二の部分を、実施例7に記載したシラン変性エポキシで下塗りした市販のステレン-アクリロニトリル共重合体の100ミルの厚みの成型物に流展塗布した。30分間空気を換した後に、その被覆を75℃で6時間硬化した。

硬化した被覆に鉄線摩耗試験を行なうと、それは優れた耐摩耗性を示した。被覆の一部を、ステレン-アクリロニトリル重合体の切断用のカミソリ

耐摩耗性-ガラス被覆系

組成物のμ	3.7	4.5	5.0	5.6
組成物中の固体分	40	25	40	25
ガラス被覆系組成物の組成物	6	4	0.4	0.8
ガラス被覆系組成物の組成物	6	4	6	2
				5*

\* 試料中の少量のガラス

耐摩耗組成物で用いたシラン

耐摩耗組成物で用いたシラン	被覆の耐摩耗性(被覆の硬化率)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	ガラス被覆物
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	9.0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	45.5
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	33.5
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	50.7
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	39.0

の刃を用いて1/16 インチ厚に半交平行に切断した。半交平行に切断した被覆は、切断表面にあらかじめ添いつけていた鉄線テープを被覆に除去することによって分離しなかつた。これらのデータは、本発明の実施によって得られた耐摩耗性と接着性を示している。

適正な修正や変形は、新技術の無添加被覆組成物及び前記の物質で被覆された固体表面を指示する本発明の範囲内にある。

試 験 条 件	試 験 材 質	耐摩耗性 (JIS 試験法)		耐摩耗の割合
		500g 荷重	1000g 荷重	
切 削 (水試験)	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	0.7	0.8	1.0
	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	1.4	2.2	1.5
摩擦試験機 - 12 時間	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	0.7	0.7	1.0
	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	40.2	...	...
摩擦試験機 - 240 時間	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	0.6	1.4	5.4
	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	44.0	...	...
7日 - 無負荷試験	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	0.5	0.7	0.5
	50% B10 <sub>2</sub> 50% B10 <sub>3</sub> /2 40% 炭素鋼/2A 40% 炭素鋼	1.0	5.4	15.7

5. 添付書類の目録

0 概 要 図 面	1 図	(4) 要 図 状 況 図 面	4 図
1 試 験 報 告	1 図	(5) 要 図 状 況 図 面	1 図

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

は 発 明 者

3. 代理人

〒100 東京都千代田区千代田一丁目二番地  
 東京 事務所 丸井 隆 夫 氏  
 電話 03- 5561- 1111  
 〒204 千葉県千葉市中央区  
 千葉 事務所 丸井 隆 夫 氏  
 〒200 東京都千代田区千代田一丁目二番地  
 東京 事務所 丸井 隆 夫 氏